

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-197444

(43) 公開日 平成10年(1998)7月31日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I
G O 1 N 21/35
21/61

z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L. (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-4845

(22)出願日 平成9年(1997)1月14日

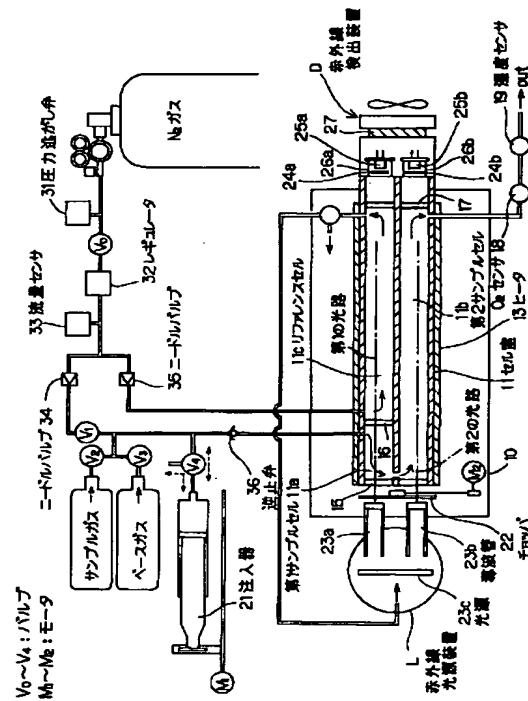
(71) 出願人 000206956
大塚製薬株式会社
東京都千代田区神田司町 2 丁目 9 番地
(72) 発明者 森 正昭
大阪府枚方市杉山手 1-20-18
(72) 発明者 久保 康弘
滋賀県甲賀郡甲西町菩提寺2093番地の211
(72) 発明者 筒井 和典
大阪府枚方市楠葉面取町 1 丁目 15-2-
202
(74) 代理人 弁理士 亀井 弘勝 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 同位体ガス分光測定方法

(57) 【要約】

【課題】複数の成分ガスを含む被測定ガスをセルに導き、分光測定をする場合に、成分ガスの構成を変えないように希釈することによって、成分ガスの濃度を精密に測定する。

【解決手段】1つの検体から収集された2種類の被測定ガスについて、一方の被測定ガスのCO₂濃度が他方の被測定ガスのCO₂濃度よりも高ければ、この一方の被測定ガスのCO₂濃度が他方の被測定ガスのCO₂濃度に等しくなるまでバルブV₁を通して一方の被測定ガスを空気(大気)で希釈して、被測定ガスの濃度比¹³CO₂ / ¹²CO₂を測定する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】二酸化炭素¹²CO₂と二酸化炭素¹³CO₂とを成分ガスとして含む被測定ガスをセルに導き、各成分ガスに適した波長の透過光の吸光度を求め、既知の濃度の成分ガスを含むガスを測定することによって作成された検量線を用いて、各成分ガスの濃度を測定する同位体ガス分光測定方法において、

1つの検体から収集された2種類の被測定ガスについて、一方の被測定ガスのCO₂濃度が他方の被測定ガスのCO₂濃度よりも高ければ、この一方の被測定ガスのCO₂濃度が他方の被測定ガスのCO₂濃度に等しくなるまで一方の被測定ガスを空気で希釈して、各被測定ガスの濃度比¹³CO₂ / ¹²CO₂を測定する同位体ガス分光測定方法。

【請求項2】二酸化炭素¹²CO₂と二酸化炭素¹³CO₂とを成分ガスとして含む被測定ガスをセルに導き、各成分ガスに適した波長の透過光の吸光度を求め、既知の濃度の成分ガスを含むガスを測定することによって作成された検量線を用いて、各成分ガスの濃度を測定する同位体ガス分光測定方法において、予備測定において、(a) 1つの検体から収集された2種類の被測定ガスについて、第1種類の被測定ガスのCO₂濃度と、第2種類の被測定ガスのCO₂濃度をそれぞれ測定し、本測定において、(b) 測定された第1種類の被測定ガスのCO₂濃度が測定された第2種類の被測定ガスのCO₂濃度よりも高ければ、この第1種類の被測定ガスのCO₂濃度が第2種類の被測定ガスのCO₂濃度に等しくなるまで第1種類の被測定ガスを空気で希釈した後、第1種類の被測定ガスの濃度比¹³CO₂ / ¹²CO₂を測定し、(c) 第2種類の被測定ガスの濃度比¹³CO₂ / ¹²CO₂を測定する同位体ガス分光測定方法。

【請求項3】二酸化炭素¹²CO₂と二酸化炭素¹³CO₂とを成分ガスとして含む被測定ガスをセルに導き、各成分ガスに適した波長の透過光の吸光度を求め、既知の濃度の成分ガスを含むガスを測定することによって作成された検量線を用いて、各成分ガスの濃度を測定する同位体ガス分光測定方法において、予備測定において、(a) 1つの検体から収集された2種類の被測定ガスについて、第1種類の被測定ガスのCO₂濃度と、第2種類の被測定ガスのCO₂濃度をそれぞれ測定し、本測定において、(b) 測定された第1種類の被測定ガスのCO₂濃度が測定された第2種類の被測定ガスのCO₂濃度よりも低ければ、第1種類の被測定ガスの濃度比¹³CO₂ / ¹²CO₂をこのまま測定し、(c) 第2種類の被測定ガスのCO₂濃度が第1種類の被測定ガスのCO₂濃度に等しくなるまで第2種類の被測定ガスを空気で希釈した後、第2種類の被測定ガスの濃度比¹³CO₂ / ¹²CO₂を測定する同位体ガス分光測定方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】同位体の入った薬物を生体に投与した後、同位体の濃度変化、又は濃度比の変化を測定することにより、生体の代謝機能を測定することができる、同位体の分析は、医療の分野での病気の診断に利用されている。また、医療の分野以外でも、同位体の分析は、光合成の研究、植物の代謝作用の研究に利用され、地球化学分野では生態系のトレースに利用されている。

【0002】本発明は、同位体の光吸収特性の相違に着目して、同位体ガスの濃度を測定する同位体ガス分光測定方法に関するものである。

【0003】

【従来の技術】一般に、胃潰瘍、胃炎の原因として、ストレスの他に、ヘリコバクタリヨー (HP) と言われているバクテリアが存在することが知られている。患者の胃の中にHPが存在すれば、抗生物質の投与等による除菌治療を行う必要がある。したがって、患者にHPが存在するか否かを確認することが重要である。HPは、強いウレアーゼ活性を持っていて、尿素を二酸化炭素とアンモニアに分解する。

【0004】一方、炭素には、質量数が12のものその他、質量数が13や14の同位体が存在するが、これらの中で質量数が13の同位体¹³Cは、放射性がなく、安定して存在するため取扱いが容易である。そこで、同位体¹³Cでマーキングした尿素を生体に投与した後、最終代謝産物である患者の呼気中の¹³CO₂の濃度、具体的には¹³CO₂と¹²CO₂との濃度比を測定することができれば、HPの存在を確認することができる。

【0005】ところが、¹³CO₂と¹²CO₂との濃度比は、自然界では1:100と大きく、このため患者の呼気中の濃度比を精度よく測定することは難しい。従来、¹³CO₂と¹²CO₂との濃度比を求める方法として、赤外分光を用いる方法が知られている(特公昭61-4219号、特公昭61-42220号公報参照)。

【0006】特公昭61-42220号記載の方法は、長短2本のセルを用意し、一方のセルでの¹³CO₂の吸収と、一方のセルでの¹²CO₂の吸収とが等しくなるようなセルの長さにし、2本のセルを透過した光を両方のセルに導いて、それぞれ最大感度を実現する波長での光強度を測定する方法である。この方法によれば、自然界の濃度比での光吸収比を1にすることができる、これから濃度比がずれると、ずれた分だけ光吸収比がずれるので、光吸収比の変化を知って濃度比の変化を知ることができる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】赤外分光測定においては、投与前の呼気について、¹²CO₂の吸光度を測定して、¹²CO₂用の検量線を使って¹²CO₂濃度を算出し、¹³CO₂の吸光度を測定して、¹³CO₂用の検量線を使って¹³CO₂濃度を算出する。投与後の呼気について

ても同様の測定をしている。

【0008】このとき、CO₂濃度が2種類の呼気についてほぼ同じならば、¹²CO₂の検量線や¹³CO₂の検量線を使う範囲を狭くすることができる。したがって、検量線を使う範囲を限定することによって、測定精度を上げることができる。CO₂濃度を等しくするために、いずれかの呼気を希釈しなければならないが、希釈するガス（以下「希釈ガス」という）として、通常、窒素ガスのような赤外領域に吸収を持たないガスを使用することが考えられる（本願の先願である特開平8-58052号の発明の実施の形態では、希釈ガスとして窒素ガスを使用している）。

【0009】しかし、この希釈方法では、希釈された呼気には希釈ガスが混じっているので、希釈されないほうの呼気との構成ガスの成分比率が異なったものになる。この結果、前記成分比率の相違が呼気中の¹³CO₂濃度や、¹³CO₂と¹²CO₂との濃度比の測定に影響を及ぼすことになり、測定値に誤差の入る要因となる。

【0010】そこで、本発明は、複数の成分ガスを含む被測定ガスをセルに導き、分光測定をする場合に、呼気の成分ガスの構成を変えないように希釈することによって、成分ガスの濃度を精密に測定することができる同位体ガス分光測定方法を実現することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するための請求項1記載の同位体ガス分光測定方法は、1つの検体から収集された2種類の被測定ガスについて、一方の被測定ガスのCO₂濃度が他方の被測定ガスのCO₂濃度よりも高ければ、この一方の被測定ガスのCO₂濃度が他方の被測定ガスのCO₂濃度に等しくなるまで一方の被測定ガスを空気（大気）で希釈して、各被測定ガスの濃度比¹³CO₂ / ¹²CO₂を測定する方法である。

【0012】この方法によれば、CO₂濃度が等しいという条件で、2種類の呼気をそれぞれ測定することができる。使う検量線の範囲を限定することができる。しかも、希釈ガスとして空気を用いるので、希釈によっても呼気の成分ガスの構成は変わらない。この結果、測定精度を上げることができる。請求項2又は3記載の方法は、いずれも単一のセルに、第1種類の被測定ガスを満たして光量を測定し、排出した後、第2種類の被測定ガスを満たして光量を測定することを前提にした、請求項1記載の同位体ガス分光測定方法の具体的手順を示している。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、同位体¹³Cでマーキングしたウレア診断薬を人間に投与した後、呼気中の¹³CO₂濃度比を分光測定する場合の、本発明の実施の形態を、添付図面を参照しながら詳細に説明する。

I. 呼気テスト

まず、ウレア診断薬を投与する前の患者の呼気を呼気バ

ッグに採集する。呼気バッグの容量は、250mL程度である。その後、ウレア診断薬を経口投与し、10-15分後、投与前と同様の方法で他の呼気バッグに呼気を採集する。

【0014】投与前と投与後の呼気バッグをそれぞれ同位体ガス分光測定装置の所定のノズルにセットし、以下の自動制御を行う。

II. 同位体ガス分光測定装置

図1は、同位体ガス分光測定装置の全体構成を示すプロック図である。投与後の呼気（以下「サンプルガス」という）を採集した呼気バッグと投与前の呼気（以下「ベースガス」という）を採集した呼気バッグとはそれぞれノズルにセットされる。ベースガスを採集した呼気バッグは、樹脂又は金属パイプ（以下単に「パイプ」という）を通してバルブV₁、につながり、サンプルガスを採集した呼気バッグは、パイプを通してバルブV₂、につながっている。

【0015】一方、ガスボンベからリファレンスガス（測定対象波長域に吸収のないガスであれば何でもよい。例えば窒素ガス）が供給されている。リファレンスガスは圧力逃がし弁31、バルブV₃、レギュレータ32、流量計33を通して、一方はニードルバルブ35を通してリファレンスセル11cに入り、他方はバルブV₁、逆止弁36を通して¹²CO₂の吸収を測定するための第1サンプルセル11aに入る。

【0016】さらに、バルブV₁と第1サンプルセル11aとの間には、サンプルガス又はベースガスを定量的に注入するためのガス注入器21（容量70cc）が、三方バルブV₄を介してつながれている。このガス注入器21は、ピストンとシリンダーを有する注射器のような形状のもので、ピストンの駆動は、モータM₁と、モータM₁に連結された送りネジと、ピストンに固定されたナットとの共働によって行われる。

【0017】セル室11は、図1に示すように、¹²CO₂の吸収を測定するための短い第1サンプルセル11a、¹³CO₂の吸収を測定するための長い第2サンプルセル11b及びリファレンスガスを流すリファレンスセル11cからなり、第1サンプルセル11aと第2サンプルセル11bとは連通しており、第1サンプルセル11aに導かれたガスは、そのまま第2サンプルセル11bに入り、排気されるようになっている。また、リファレンスセル11cにはリファレンスガスが導かれ、リファレンスガスは、リファレンスセル11cを通り抜けた後は、一方はセル室11を収納するケース10内を通り、他方は赤外線光源装置Lを通り、それぞれ排気される。第1サンプルセル11aの長さは具体的には13mmであり、第2サンプルセル11bの長さは具体的には250mmであり、リファレンスセル11cの長さは具体的には236mmである。

【0018】第2サンプルセル11bから導出される排

気管には、O₂ センサ 18 及び湿度センサ 19 が設けられている。このO₂ センサ 18 には、市販の酸素センサを用いることができる。例えばジルコニアセンサ等の固体電解質ガスセンサ、ガルバニ電池式センサ等の電気化学ガスセンサを使用することができる。湿度センサ 19 には、市販の湿度センサを用いることができ、例えば多孔質セラミックやポリマー抵抗体を使用したセンサがある。

【0019】赤外線光源装置 L は赤外線を照射するための2つの導波管 23 a, 23 b を備えている。赤外線発生の方式は、任意のものでよく、例えばセラミックスヒータ（表面温度450°C）等が使用可能である。また、赤外線を一定周期でしゃ断し通過させる回転するチョッパ 22 が設けられている。赤外線光源装置 L から照射された赤外線のうち、第1サンプルセル 11 a 及びリファレンスセル 11 c を通るものが形成する光路を「第1の光路」といい、第2サンプルセル 11 b を通るものが形成する光路を「第2の光路」という。

【0020】符号 D は、セルを通過した赤外線を検出する赤外線検出装置を示している。赤外線検出装置 D は、第1の光路に置かれた第1の波長フィルタ 24 a と第1の検出素子 25 a、第2の光路に置かれた第2の波長フィルタ 24 b と第2の検出素子 25 b を備えている。第1の波長フィルタ 24 a は、¹²CO₂ の吸収を測定するため約4280 nm の波長の赤外線を通り（バンド幅約20 nm）、第2の波長フィルタ 24 b は、¹³CO₂ の吸収を測定するため約4412 nm の波長の赤外線を通り（バンド幅約50 nm）。第1の検出素子 25 a、第2の検出素子 25 b は赤外線を検出する素子であれば任意のものでよく、例えば PbSe といった半導体赤外センサが使用される。

【0021】第1の波長フィルタ 24 a、第1の検出素子 25 a は、Ar 等の不活性ガスで満たされたパッケージ 26 a の中に入っている、第2の波長フィルタ 24 b、第2の検出素子 25 b も、同じく不活性ガスで満たされたパッケージ 26 b の中に入っている。赤外線検出装置 D の全体はヒータ及びベルチエ素子 27 により一定温度（25°C）に保たれ、パッケージ 26 a, 26 b の中の検出素子の部分はベルチエ素子により0°C に保たれている。

【0022】セル室 11 は、それ自体ステンレス製であり、ヒータ 13 により上下又は左右が挟まれている。セル室 11 の中は、2段に分かれ、一方の段には第1サンプルセル 11 a と、リファレンスセル 11 c とが配置され、他方の段には第2サンプルセル 11 b が配置されている。第1サンプルセル 11 a 及びリファレンスセル 11 c には第1の光路が直列に通り、第2サンプルセル 11 b には第2の光路が通っている。符号 15, 16, 17 は、赤外線を透過させるサファイア透過窓である。

【0023】前記セル室 11 は、ヒータ 13 により一定

温度（40°C）に保たれるよう制御されている。

III. 測定手順

測定では、ベースガスのCO₂ 濃度とサンプルガスのCO₂ 濃度とをほぼ一致させるため、まず予備測定において、ベースガスのCO₂ 濃度と、サンプルガスのCO₂ 濃度をそれぞれ測定し、本測定において、予備測定されたベースガスのCO₂ 濃度が予備測定されたサンプルガスのCO₂ 濃度よりも高ければ、このベースガスのCO₂ 濃度がサンプルガスのCO₂ 濃度に等しくなるまでベースガスを希釈した後、ベースガスの濃度を測定し、その後サンプルガスの濃度を測定する。

【0024】もし本測定において、予備測定されたベースガスのCO₂ 濃度が予備測定されたサンプルガスのCO₂ 濃度よりも低ければ、ベースガスの濃度をこのまま測定し、サンプルガスのCO₂ 濃度がベースガスのCO₂ 濃度に等しくなるまでサンプルガスを希釈した後、サンプルガスのCO₂ 濃度を測定する。測定は、リファレンスガス測定→ベースガス予備測定→リファレンスガス測定→サンプルガス予備測定→リファレンスガス測定→ベースガス測定→リファレンスガス測定→サンプルガス測定→リファレンスガス測定→…という手順で行う。

III-1. ベースガス予備測定

同位体ガス分光測定装置のガス流路及びセル室 11 に、清浄なリファレンスガスを流してガス流路及びセル室 11 の洗浄をするとともに、リファレンス光量の測定をする。

【0025】具体的には、図2(a)に示すように、三方バルブ V₁ をセル室 11 側に開き、バルブ V₂ を開き、ガス注入器 21 でリファレンスガスを吸い込み、バルブ V₁ を閉じてガス注入器 21 でリファレンスガスを吐き出して、第1サンプルセル 11 a と第2サンプルセル 11 b を洗浄する。なお、リファレンスセル 11 c にはリファレンスガスを常時流し放しにする。

【0026】次に、図2(b)に示すように、バルブ V₃ を開き、呼気バッグより、ベースガスをガス注入器 21 で吸い込み、ガス注入器 21 を用いてベースガスを一定流量で機械的に押し出す。この間、検出素子 25 a により、ベースガスの光量測定をし、その吸光度により検量線を用いてCO₂ 濃度を求めておく。

III-2. サンプルガス予備測定

同位体ガス分光測定装置のガス流路及びセル室 11 に、清浄なリファレンスガスを流してガス流路及びセル室 11 の洗浄をするとともに、リファレンス光量の測定をする。

【0027】具体的には、図2(c)に示すように、バルブ V₁ を開き、ガス注入器 21 でリファレンスガスを吸い込み、バルブ V₂ を閉じてガス注入器 21 でリファレンスガスを吐き出して、第1サンプルセル 11 a と第2サンプルセル 11 b を洗浄する。次に、図2(d)に示すように、バルブ V₂ を開き、呼気バッグより、サンプル

ガスをガス注入器21で吸い込み、ガス注入器21を用いてサンプルガスを一定流量で機械的に押し出す。この間、検出素子25aにより、サンプルガスの光量測定をし、その吸光度により検量線を用いてCO₂濃度を求めておく。

III-3. リファレンス測定

次に、ガス流路を変えてリファレンスガスを流し、ガス流路及びセル室11の洗浄をする。約30秒経過後、それぞれの検出素子25a, 25bにより、光量測定をする。

【0028】具体的には、図3(a)に示すように、バルブV₁を開き、ガス注入器21でリファレンスガスを吸い込み、バルブV₁を閉じてガス注入器21でリファレンスガスを吐き出して、第1サンプルセル11aと第2サンプルセル11bを洗浄する。この間、検出素子25a, 検出素子25bにより、リファレンスガスの光量測定をする。第1の検出素子25aで得られた光量を¹²R₁、第2の検出素子25bで得られた光量を¹³R₁と書く。

III-4. ベースガス測定

「III-1. ベースガス予備測定」において第1の検出素子25aで得られたベースガスのCO₂濃度と、「II-2. サンプルガス予備測定」において第1の検出素子25aで得られたサンプルガスのCO₂濃度とを比較し、ベースガスのCO₂濃度がサンプルガスのCO₂濃度より濃い場合、ガス注入器21の中でベースガスのCO₂濃度とサンプルガスのCO₂濃度とが等しい割合になるまでベースガスを空気で希釈した後、ベースガスの光量測定をする。

【0029】具体的には、図3(b)に示すように、三方バルブV₄を大気側に開き、ガス注入器21で空気を所定量吸い込む。次に、図3(c)に示すように、三方バルブV₄をセル室側に開き、バルブV₃を開いてガス注入器21でベースガスを吸い込み、空気と混合する。このように希釈するので、2種類の呼気についてCO₂濃度をほぼ同じにできるから、¹²CO₂の検量線や¹³CO₂の検量線を使う範囲を狭くすることができる。

【0030】なお、本実施形態の測定手順では、2種類の呼気についてCO₂濃度をほぼ同じにすることに意味があり、特公平4-12414号公報に記載されているようなCO₂濃度を常時一定値に保つ手順は必ずしも採用する必要はないことに注意すべきである。ベースガスとサンプルガスとのCO₂濃度を同じにできれば、検量線を使う範囲を狭くするという目的を十分達成することができるからである。実際の測定によればベースガスやサンプルガスのCO₂濃度は、1%から5%とバラツキがあるので、CO₂濃度を常時一定値に保つことは非常に手間がかかる。

【0031】もしベースガスのCO₂濃度がサンプルガスのCO₂濃度より薄い場合は、ベースガスを希釈しな

いでこのベースガスをそのまま測定する。測定は、ガス注入器21を用いてベースガスを一定流量で機械的に押し出し、この間、それぞれの検出素子25a, 25bにより行う。このようにして、第1の検出素子25aで得られた光量を¹²B、第2の検出素子25bで得られた光量を¹³Bと書く。

III-5. リファレンス測定

再び、図3(d)に示すように、ガス流路及びセルの洗浄と、リファレンスガスの光量測定をする。

10 【0032】このようにして、第1の検出素子25aで得られた光量¹²R₂、第2の検出素子25bで得られた光量¹³R₂と書く。

III-6. サンプルガス測定

「III-4. ベースガス測定」でベースガスを希釈した場合は、図3(e)に示すように、呼気バッグよりサンプルガスを吸い込んだ後、ガス注入器21を用いてサンプルガスを一定流量で機械的に押し出し、この間、それぞれの検出素子25a, 25bにより、光量測定をする。

【0033】「III-4. ベースガス測定」でベースガスを希釈していない場合は、ガス注入器21の中でサンプルガスのCO₂濃度とベースガスのCO₂濃度とが等しい割合になるまでサンプルガスを空気で希釈した後、それぞれの検出素子25a, 25bにより、サンプルガスの光量測定をする。このようにして、第1の検出素子25aで得られた光量を¹²S、第2の検出素子25bで得られた光量を¹³Sと書く。

III-7. リファレンスガス測定

再び、ガス流路及びセルの洗浄と、リファレンスガスの光量測定をする。

20 【0034】このようにして、第1の検出素子25aで得られた光量¹²R₃、第2の検出素子25bで得られた光量¹³R₃と書く。

IV. データ処理

IV-1. ベースガスの吸光度の算出

まず、前記測定手順で得られたリファレンスガスの透過光量¹²R₁、¹³R₁、ベースガスの透過光量¹²B、¹³B、リファレンスガスの透過光量¹²R₂、¹³R₂を使って、ベースガスにおける¹²CO₂の吸光度¹²Abs(B)と、¹³CO₂の吸光度¹³Abs(B)とを求める。

40 【0035】ここで¹²CO₂の吸光度¹²Abs(B)は、

$$^{12}\text{Abs}(B) = -\log [2^{12}B / (^{12}R_1 + ^{12}R_2)]$$

で求められ、¹³CO₂の吸光度¹³Abs(B)、

$$^{13}\text{Abs}(B) = -\log [2^{13}B / (^{13}R_1 + ^{13}R_2)]$$

で求められる。

【0036】このように、吸光度を算出するときに、前後で行ったリファレンス測定の光量の平均値(R₁+R₂)/2をとり、その平均値と、ベースガス測定で得られた光量とを用いて吸光度を算出しているので、ドリフト(時間変化が測定に影響を及ぼすこと)の影響を相殺することができる。したがって、装置の立ち上げ時に完

全に熱平衡になるまで（通常数時間かかる）待たなくとも、速やかに測定を始めることができる。

IV-2. サンプルガスの吸光度の算出

次に、前記測定手順で得られたリファレンスガスの透過光量¹²R₂、¹³R₂、サンプルガスの透過光量¹²S、¹³S、リファレンスガスの透過光量¹²R₃、¹³R₃を使って、サンプルガスにおける¹²CO₂の吸光度¹²Ab_S(S)と、¹³CO₂の吸光度¹³Ab_S(S)とを求める。

【0037】ここで¹²CO₂の吸光度¹²Ab_S(S)は、

$$^{12}\text{Ab}_S(S) = -\log [2^{12}S / (^{12}R_2 + ^{12}R_3)]$$

で求められ、¹³CO₂の吸光度¹³Ab_S(S)は、

$$^{13}\text{Ab}_S(S) = -\log [2^{13}S / (^{13}R_2 + ^{13}R_3)]$$

で求められる。

【0038】このように、吸光度を算出するときに、前後で行ったリファレンス測定の光量平均値をとり、その平均値と、サンプルガス測定で得られた光量とを用いて吸光度を算出しているので、ドリフトの影響を相殺することができる。

IV-3. 濃度の算出

検量線を使って、¹²CO₂の濃度と¹³CO₂の濃度を求める。

【0039】検量線は、¹²CO₂濃度の分かっている被測定ガスと、¹³CO₂濃度の分かっている被測定ガスを用いて、作成する。検量線を作成するには¹²CO₂濃度を0%～6%程度の範囲で変えてみて、¹³CO₂の吸光度を測定する。横軸を¹²CO₂濃度にとり、縦軸を¹²CO₂吸光度にとり、プロットし、最小自乗法を用いて曲線を決定する。2次式で近似したものが、比較的誤差の少ない曲線となったので、本実施形態では、2次式で近似した検量線を採用している。

【0040】また、¹³CO₂濃度を0.00%～0.07%程度の範囲で変えてみて、¹²CO₂の吸光度を測定する。横軸を¹³CO₂濃度にとり、縦軸を¹³CO₂吸光度にとり、プロットし、最小自乗法を用いて曲線を決定する。2次式で近似したものが、比較的誤差の少ない曲線となったので、本実施形態では、2次式で近似した検量線を採用している。

【0041】なお厳密にいうと、¹²CO₂の入っているガスと、¹³CO₂の入っているガスをそれぞれ単独で測定するのと、¹²CO₂と¹³CO₂とが混合しているガスを測定するのでは、¹³CO₂の吸光度が違ってくる。これは、使用する波長フィルタがバンド幅を持っていることと、¹²CO₂の吸収スペクトルと¹³CO₂の吸収スペクトルとが一部重なっていることによる。本測定では、¹²CO₂と¹³CO₂とが混合しているガスを測定対象とするので、検量線を決定するときに前記重なり分を補正しておく必要がある。本測定では実際、吸収スペクトルの一部重なりを補正した検量線を採用している。

【0042】前記検量線を用いて求められた、ベースガスにおける¹²CO₂の濃度を¹²Conc(B)、ベースガスに

における¹³CO₂の濃度を¹³Conc(B)、サンプルガスにおける¹²CO₂の濃度を¹²Conc(S)、サンプルガスにおける¹³CO₂の濃度を¹³Conc(S)と書く。

IV-4. 濃度比の算出

¹³CO₂と¹²CO₂との濃度比を求める。ベースガスにおける濃度比は、

$$^{13}\text{Conc}(B) / ^{12}\text{Conc}(B)$$

サンプルガスにおける濃度比は、

$$^{13}\text{Conc}(S) / ^{12}\text{Conc}(S)$$

で求められる。

【0043】なお、濃度比は、¹³Conc(B) / [¹²Conc(B) + ¹³Conc(B)]、¹³Conc(S) / [¹²Conc(S) + ¹³Conc(S)]と定義してもよい。¹²CO₂の濃度のほうが¹³CO₂の濃度よりはるかに大きいので、いずれもほぼ同じ値となるからである。

IV-5. ¹³Cの変化分の決定

サンプルガスとベースガスとを比較した¹³Cの変化分は次の式で求められる。

【0044】 $\Delta^{13}\text{C} = [\text{サンプルガスの濃度比} - \text{ベースガスの濃度比}] \times 10^3 / [\text{ベースガスの濃度比}]$
(単位: パーミル(千分率))

【0045】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、呼気の成分ガスの構成を変えないように希釈することによって、2種類の被測定ガスについてCO₂濃度をほぼ同じにできるから、¹²CO₂の検量線や¹³CO₂の検量線を使う範囲を狭くすることができる。検量線は、使う範囲が狭いほど、精度のよいものが得られるので、検量線を使う範囲を限定することによって、測定精度を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】同位体ガス分光測定装置の全体構成を示すブロック図である。

【図2】同位体ガス分光測定装置のガス流路を示す図である。(a) 及び(c) はセル室に清浄なリファレンスガスを流して洗浄するときのガス流路を示す図である。(b) は呼気バッグより、ベースガスをガス注入器21で吸い込み、ベースガスを吸い込んだ後、一定速度で機械的に押し出すときのガス流路を示す図である。(d) は呼気バッグより、サンプルガスをガス注入器21で吸い込み、サンプルガスを吸い込んだ後、一定速度で機械的に押し出すときのガス流路を示す図である。

【図3】同位体ガス分光測定装置のガス流路を示す図である。(a) 及び(d) はセル室に清浄なリファレンスガスを流して洗浄するときのガス流路を示す図である。(b) は三方バルブV₁を大気側に開き、ガス注入器21で空気を所定量吸い込むときのガス流路を示す図である。

(c) は呼気バッグより、ベースガスをガス注入器21で吸い込み、ベースガスを吸い込んだ後、一定速度で機械的に押し出すときのガス流路を示す図である。(e) は呼

11

気バッグより、サンプルガスをガス注入器21で吸い込み、サンプルガスを吸い込んで混合し、一定速度で機械的に押し出すときのガス流路を示す図である。

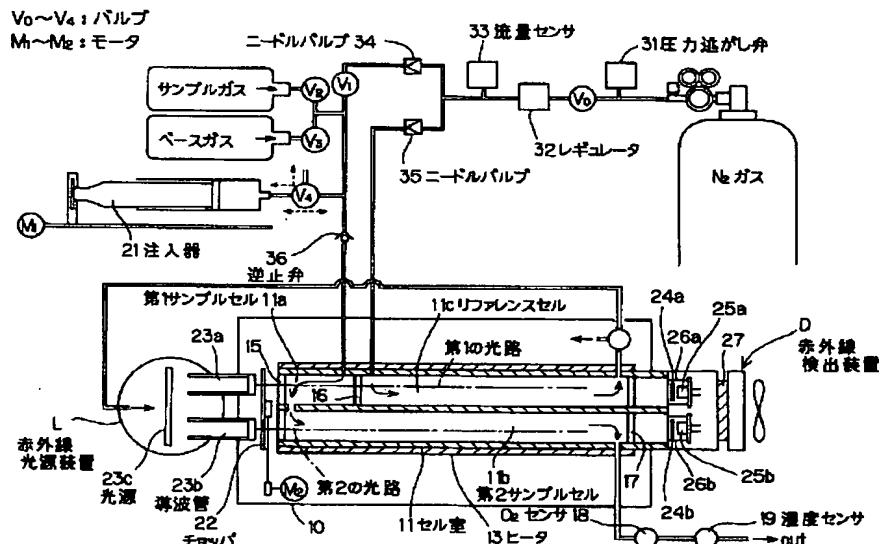
【符号の説明】

D 赤外線検出装置
 L 赤外線光源装置
 M₁, M₂ モータ
 V₀, V₁ ~ V₄ バルブ
 11 セル室
 11 a 第1サンプルセル
 11 b 第2サンプルセル
 11 c リファレンスセル

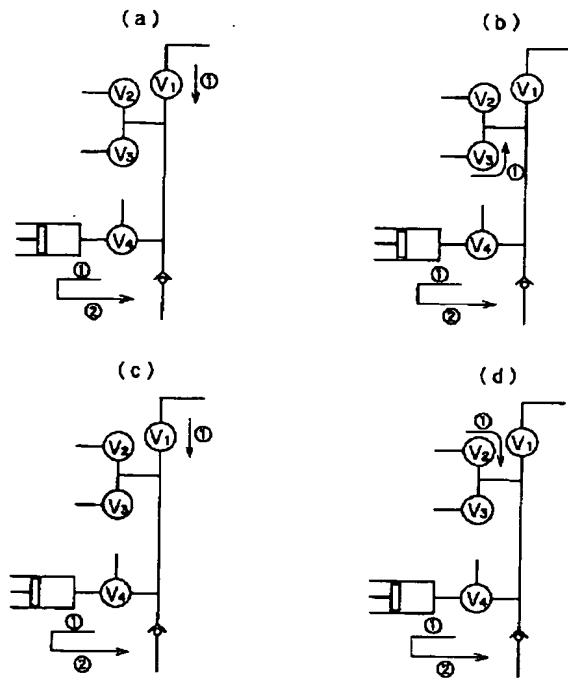
* 18 O₂ センサ
 19 湿度センサ
 21 ガス注入器
 24 a 第1の波長フィルタ
 24 b 第2の波長フィルタ
 25 a 第1の検出素子
 25 b 第2の検出素子
 31 圧力逃がし弁
 32 レギュレータ
 10 33 流量計
 35 ニードルバルブ
 * 36 逆止弁

12

【図1】



【図2】



【図3】

